

На правах рукописи

Завьялов Анатолий Владимирович

**ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В
ПЛЕНКАХ ОКСИДА ТИТАНА**

Специальность: 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2010

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

Научный руководитель –
Почетный работник высшей школы России
доктор технических наук, профессор кафедры ФЭТ Шаповалов В.И.

Официальные оппоненты:
Заслуженный деятель науки РФ
доктор технических наук, профессор Мироненко И.Г.
кандидат технических наук Александров С.Б.

Ведущая организация – Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится «28» декабря 2010 года на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.238.04. Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «26» ноября 2010г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Мошников В.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В мире большое внимание уделяется исследованию пленок оксидов переходных металлов с целью поиска материалов для создания новых поколений элементов электронной компонентной базы (СВЧ устройства, УФ фотоприемники, газовые сенсоры, биосенсоры, и др.), а также изготовления компонентов водородной энергетики, элементов остекления транспортной техники и т. д. Многие из этих применений основаны на фотоиндуцированных процессах, к которым относятся внутренний фотоэффект, каталитическая активность поверхности и ее супергидрофильность.

Среди пленок оксидов переходных металлов наибольший интерес представляет оксид титана TiO_2 , пленки которого обладают высокой стабильностью свойств, обусловленной наиболее высокой химической стойкостью среди оксидов других переходных металлов. Кроме этого TiO_2 имеет ширину запрещенной зоны, соответствующую ближнему УФ диапазону, поэтому в нем легко возбуждаются процессы, приводящие к повышению проводимости и электрохимической активности поверхности.

После изготовления пленки по определенной технологии необходимо определить ее физические параметры. Наиболее часто это выполняют с помощью электрических измерений. У пленок оксидов измеряют темновую и спектральную проводимость на постоянном токе, инжекционные токи, вольт-фарадные характеристики и др. При обработке результатов измерений применяют физические модели, которые в некоторых случаях носят частный характер. В связи с этим возникает задача разработки физически корректных обобщенных моделей. Такие модели становятся научной основой методов определения параметров пленок оксидов.

Цель работы. Целью данной диссертационной работы является исследование фотоиндуцированных и релаксационных процессов в аморфных и аморфно-кристаллических пленках TiO_2 , осажденных методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе и выработке рекомендаций по использованию результатов исследований для технических применений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Экспериментально исследовать кинетику внутреннего фотоэффекта.
2. Разработать кинетическую модель внутреннего фотоэффекта в условиях высокой концентрации моноэнергетических центров захвата (ловушек).

3. Выполнить экспериментальные исследования фотоиндуцированной супергидрофильности и фотокаталитической активности.

4. Выполнить экспериментальные исследования релаксации инжектированного неравновесного заряда в пленках.

5. Разработать модель релаксации неравновесного заряда с учетом собственной проводимости пленки, поверхностных и объемных моноэнергетических ловушек.

6. Разработать рекомендации для практического применения результатов экспериментальных и теоретических исследований.

Научная новизна. Существенно новые научные результаты диссертации состоят в следующем:

1. Экспериментально установлено влияние ловушек на кинетику внутреннего фотоэффекта в пленке TiO_2 .

2. Разработана физическая модель кинетики внутреннего фотоэффекта в пленках с учетом моноэнергетических равномерно распределенных объемных ловушек.

3. Экспериментально установлена связь кинетики гидрофильности с чистотой поверхности пленки.

4. Экспериментально установлена связь кинетики релаксации инжектированного заряда в пленке TiO_2 с внутренним фотоэффектом.

5. Разработана физическая модель релаксации инжектированного в пленку заряда с учетом моноэнергетических объемных и поверхностных ловушек.

Практическая ценность. Практическую ценность представляют следующие результаты работы:

1. Метод инъекции в вакууме электронов в пленку, осажденную на проводящую подложку.

2. Экспериментальный стенд для инъекции в вакууме электронов в пленку.

3. Экспериментальный стенд для исследования внутреннего фотоэффекта.

4. Результаты компьютерного моделирования кинетики внутреннего фотоэффекта в пленке.

5. Результаты компьютерного моделирования кинетики релаксации инжектированного заряда в пленке.

6. Рекомендации по использованию пленок оксида титана для изготовления дифференциального УФ фотоприемника.

7. Рекомендации по использованию пленки оксида титана для защиты поверхности фотопреобразователей.

8. Экспериментальный метод определения физических параметров пленок оксидов, основанный на физической модели кинетики внутреннего фотоэффекта.

9. Экспериментальный метод определения физических параметров пленок оксидов, основанный на физической модели релаксации инжектированного заряда.

Реализация в науке и технике.

1. Значительная часть теоретических и экспериментальных исследований диссертационной работы выполнена в рамках следующих проектов: поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований «Синтез и исследование супергидрофильного титаносодержащего материала» (грант РФФИ 07-03-00543), «Плазменный синтез и исследование слоевых оксинитридных структур Ti_xNyO_z с нано- и ультрамалыми составляющими» (грант РФФИ 08-03-90015-Бел_а) и «Синтез и исследование оптических свойств нанокпозиционных керамических материалов системы TiO_2/SiO_2 » (грант РФФИ 09-03-00777-а); гранта президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ Российской Федерации «Сверхвысоко-частотные явления в микро- и нанoeлектронике» (НШ-3783.2010).

2. Разработанные в диссертационной работе методы используют в исследовательской работе и производстве изделий ОАО НПП «ЭЛЕКТРОН» и ОАО «Завод Магнетон».

3. Физические представления, теоретические результаты и практические методы, полученные в диссертации, использованы автором в курсах лекций и лабораторных практикумах дисциплин «Технология материалов и изделий электронной техники» и «Основы физики вакуума» для студентов СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина), а также при создании учебного пособия «Технология материалов и изделий электронной техники», изданного в 2010 году.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. При циклической засветке скорость нарастания фототока в пленке TiO_2 обратно пропорциональна концентрации свободных центров захвата.

2. Кинетическая модель для свободных электронов при фотовозбуждении пленки, учитывающая моноэнергетические центры захвата, соответствует экспериментальным результатам, полученным при изучении внутреннего фотоэффекта в пленке TiO_2 .

3. В пленках TiO_2 , осажденных методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе, супергидрофильное состояние возникает через 50-60 минут засветки УФИ и релаксирует в темновом режиме примерно за двое суток.

4. Скорость релаксации инжектированного заряда в аморфной пленке TiO_2 обратно пропорциональна концентрации ловушек.

5. Учет моноэнергетических объемных и поверхностных центров захвата в диэлектрической пленке приводит к кинетической модели релаксации инжектированного заряда, которая соответствует экспериментальным результатам, полученным при изучении пленок TiO_2 .

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на Международных и Всероссийских конференциях, а также на научно-технических семинарах среди которых: 8-я и 9-я Международные конференции «Пленки и покрытия» (г. Санкт-Петербург, 2007, 2009 гг.), Научно-технический семинар «Вакуумная техника и технология» (г. Санкт-Петербург, 2007, 2008 гг.), I Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2008: НАНО-2008» (г. Минск, 2008 г.), XX Всеросс. совещание «Температуроустойчивые функциональные покрытия» (г. Санкт-Петербург, 2007 г.), XI международная конференция «Физика диэлектриков «Диэлектрики – 2008» (г. Санкт-Петербург, 2008 г.), IV Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН–2008» (г. Воронеж, 2008 г.), XV Международная научно-технической конференция «Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)» и XXII Международный симпозиум «Тонкие пленки в электронике» (г. Москва 2009 г.), 11-я Международная научно-практическая конференция «Современные информационные и электронные технологии» (г. Одесса 2010 г.).

Публикации. Автор имеет 18 научных публикаций по теме диссертационной работы, включая 2 статьи, опубликованные в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 3 статьи опубликованных в других журналах, 11 работ – в материалах международных и

всероссийских научно-технических конференций и симпозиумов, 1 патент и заявка на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и списка литературы, включающего 91 наименование. Основная часть диссертации изложена на 119 страницах машинописного текста. Работа содержит 66 рисунков и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 «Пленочные структуры на основе оксида титана: применение и физические свойства» является обзорной. В ней дается общее представление о физических свойствах пленок TiO_2 и областях их применения. Проводится критический анализ существующих физических моделей, описывающих кинетику фототока и релаксацию инжектированного заряда. Выполненный анализ позволил сформулировать основные задачи диссертационного исследования, указанные ранее.

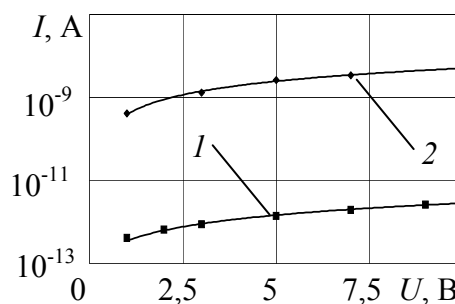


Рис. 1. ВАХ: 1 - темновой режим; 2 - режим насыщения

Глава 2 «Исследование объемных фотоиндуцированных процессов» посвящена экспериментальным исследованиям внутреннего фотоэффекта в пленках TiO_2 и разработке его физической модели.

Исследования проводились с аморфными и аморфно-кристаллическими пленками TiO_2 , осажденными методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе. В качестве подложки использовано кварцевое стекло. На каждой пленке были изготовлены контактные площадки из меди. Площадки выполнены в виде встречно-штыревой структуры. Для фотовозбуждения применялась ртутная лампа.

На рис. 1 представлены типичные вольт-амперные характеристики исследуемых структур, которые линейны. Из этого следует, что в исследуемом диапазоне напряжений носители в пленках формируются только за счет фотовозбуждения. При этом фототок превосходит темновой на два порядка.

Для изучения процессов, происходящих в пленках TiO_2 при облучении ультрафиолетовым излучением (УФИ), было выполнено исследование кинетики фототока при постоянном напряжении.

Эксперимент с аморфно-кристаллическими пленками состоял из нескольких последовательных циклов, в каждом из которых фототок доводили до режима насыщения. Между двумя циклами пленочную структуру в течение 10 минут выдерживали в темновом режиме. За это время ток уменьшался до начального значения.

На рис. 2 показаны типичные результаты эксперимента. В первом цикле (см. рис. 2, кривая 1) после начала облучения фототок быстро увеличивается и после достижения некоторого максимума I_{max} , начинается его медленный спад с достижением насыщения на уровне примерно $0.85 I_{max}$.

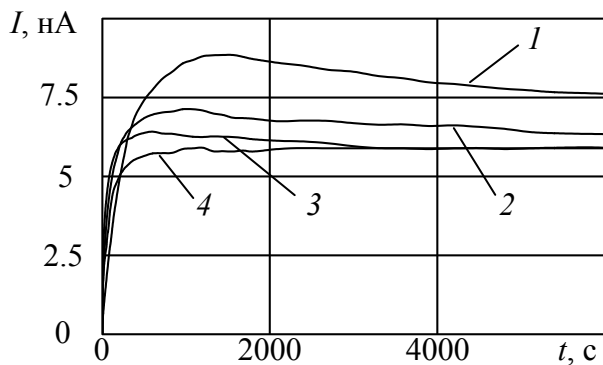


Рис.2. Зависимости фототока от времени облучения: 1, 2, 3, 4 – номера циклов эксперимента

В последующих циклах облучения характер зависимостей значительно изменяется. Во втором цикле на начальном участке наблюдается более быстрое нарастание фототока. Его максимальное значение в этом случае меньше, чем в первом цикле, и оно возникает быстрее. В третьем цикле характер зависимости сохраняется, но происходит дальнейшее смещение точки максимума.

В четвертом цикле максимум исчезает, и фототок возрастает до насыщения. Релаксация фототока во всех случаях происходила за одинаковое время.

В аморфных пленках TiO_2 отмеченный эффект не наблюдался. Кинетические кривые фототока в них имели вид зависимости с насыщением без экстремума.

Рассмотрим особенности внутреннего фотоэффекта в пленке, содержащей центры захвата, в самом общем случае. Кинетика фотоэффекта после включения УФИ определяется рядом физических явлений:

- генерацией носителей за счет фотовозбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости;
- рекомбинацией носителей (прямая «зона-зона» или через рекомбинационный центр);
- захватом свободных носителей ловушками.

Далее будем считать, что:

- тепловая генерация свободных носителей заряда пренебрежимо мала по сравнению с фотогенерацией;
- подвижность свободных носителей заряда не зависит от их концентрации;
- вклад свободных дырок в проводимость пренебрежимо мал по сравнению с вкладом свободных электронов;
- глубокие ловушки моноэнергетичны и равномерно распределены по объему;
- частотный фактор разряда ловушек близок к нулю;
- исследуемая структура пространственно однородна.

Изменение концентрации свободных электронов $n(t)$ во времени описывается уравнением непрерывности, которое в самом общем случае имеет следующий вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \alpha \beta I - \gamma_r n(n + n_t) - \frac{\partial n_t}{\partial t}. \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, м^{-1} ; β – квантовый выход, Дж^{-1} ; I – плотность мощности излучения, $\text{Вт}/\text{м}^2$; γ_r – коэффициент межзонной рекомбинации, $\text{м}^3/\text{с}$; n – концентрация свободных электронов; $n + n_t = p$ – концентрация дырок.

Для полного описания кинетики носителей уравнение (1) необходимо дополнить уравнением кинетики для глубоких моноэнергетических ловушек:

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = \frac{n}{\tau_t} \left(1 - \frac{n_t}{N_t} \right), \quad (2)$$

где $\tau_t = \frac{1}{\alpha_t N_t}$; N_t – концентрация моноэнергетических глубоких ловушек, м^{-3} ;

α_t – коэффициент захвата электронов на ловушки, $\text{м}^3/\text{с}$.

Анализ модели, выраженной уравнениями (1) и (2), показал, что в зависимости от значений параметров задачи α , β , N_t , α_t , γ_r кривые, описывающие изменение концентрации свободных носителей во времени, могут иметь форму:

- 1) зависимости с экстремумом, для которой характерно наличие одной точки, в которой $\partial n / \partial t = 0$;
- 2) зависимости с насыщением, в которой отсутствует изменение знака производной;
- 3) зависимости с одной точкой перегиба, в которой $\partial^2 n / \partial t^2 = 0$.

В работе была выполнена проверка адекватности разработанной модели в виде уравнений (1) и (2) полученным экспериментальным данным для пленок TiO_2 (см. рис. 2). Задача решалась численно и состояла в определении значений неизвестных параметров пленки γ_r , α_t и N_t , обеспечивающих минимум среднеквадратичного отклонения модельной зависимости от экспериментальных точек. Значения остальных параметров в выражениях (1) и (2) были определены другими способами: $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$, $\beta = 6.058 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}^{-1}$, $\mu = 1 \text{ В/см}^2 \cdot \text{с}$.

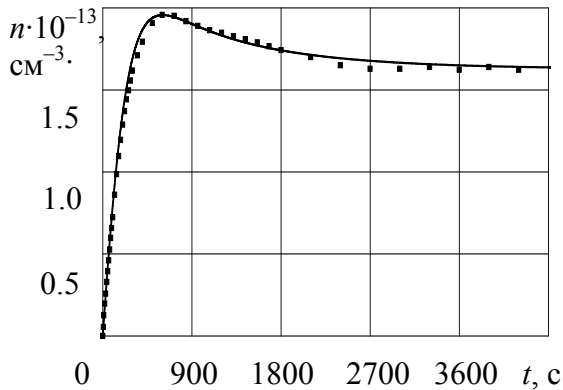


Рис. 3. Изменение концентрации свободных электронов под действием УФ: точки – эксперимент; сплошная линия решение системы (4) и (5)

На рис. 3 для примера приведен один из результатов исследования (см. рис. 2, кривая 1). Сплошная линия на рис. 3 получена при решении системы уравнений (1) и (2) с параметрами, значения которых указаны в первой строке табл. 1. В последующих строках этой таблице приведены результаты вычислений для последующих трех циклов засветки (см. рис. 2).

Основные результаты, полученные в главе 2, состоят в следующем:

1. Экспериментально показано, что в пленках TiO_2 , имеющих кристаллическую фазу, кинетическая кривая фототока может содержать экстремум.
2. Для описания внутреннего фотоэффекта в пленке TiO_2 составлена система кинетических уравнений, учитывающая генерацию носителей, рекомбинацию и захват на глубокие моноэнергетические ловушки.

3. Выполнен численный анализ системы кинетических уравнений, который позволил установить влияние параметров задачи α , β , N_t , α_t , γ_r на вид решения.

Таблица 1

№ цикла	γ_r , $\text{см}^3/\text{с}$	α_t , $\text{см}^3/\text{с}$	N_t , $10^{13} \cdot 1/\text{см}^3$
1	12	0.5	3
2	50	1	0.5
3	80	2	0.2
4	80	0.7	0.2

4. Показано, что в некоторых случаях по виду экспериментальной зависимости фототока с высокой степенью достоверности можно судить об основных механизмах уменьшения концентрации свободных электронов в зоне проводимости:

тронов в зоне проводимости:

5. Установлено, что разработанная модель адекватно описывает полученные в работе экспериментальные данные.

6. С помощью модели определены физические параметры пленок оксида титана, исследуемых в диссертационной работе.

Глава 3 «Исследования поверхностных фотоиндуцированных процессов» посвящена экспериментальным исследованиям супергидрофильных и

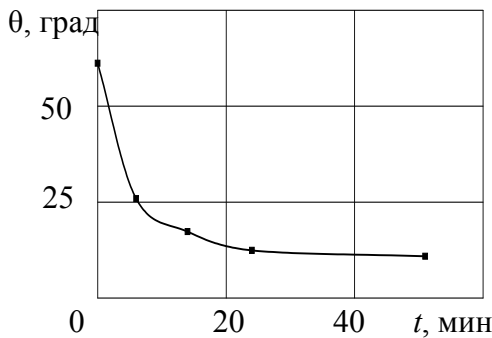


Рис. 4. Изменение контактного угла смачивания на поверхности пленки TiO_2

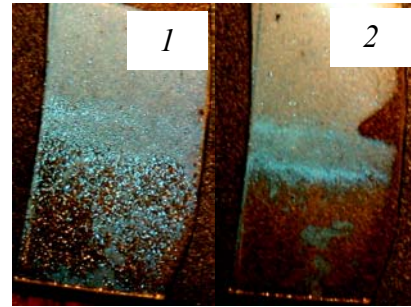


Рис. 5. Конденсат на пленке TiO_2 после засветки в течение (мин): 1 – 40 и 2 – 100

фотокаталитических свойств пленок TiO_2 .

На рис. 4. приведена типичная кривая изменения контактного угла смачивания для капли воды на поверхности пленки TiO_2 под действием УФИ. Приведенный результат показывает, что наиболее быстрое уменьшение величины θ происходит примерно в течение 40 мин. Релаксация супергидрофильного состояния для всех образцов происходила примерно за двое суток.

В дальнейшем были выполнены многочисленные эксперименты, в которых изучалось влияние различных факторов на супергидрофильные свойства пленок TiO_2 .

Одним из проявлений супергидрофильного состояния пленки является антитуманный эффект. В диссертационной работе эксперимент по демонстрации этого эффекта был выполнен следующим образом. Пленка в течение некоторого времени облучалась УФИ. При этом ее часть была закрыта маской. Далее образец помещали в среду с повышенной концентрацией паров воды. На рис. 5 показаны фотографии образцов с пленкой TiO_2 , покрытых конденсатом. После 40 минут засветки на облученной поверхности наблюдается конденсат в

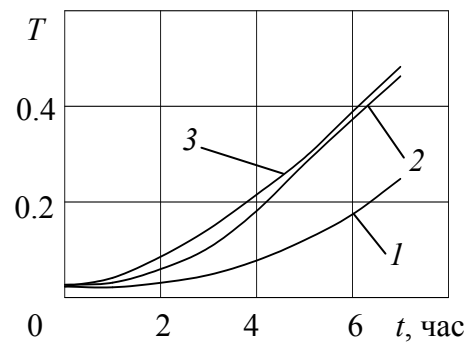


Рис. 6. Изменения коэффициента пропускания 0.01% раствора МГ на длине волны 660 нм: 1 – без пленки; в присутствии пленки TiO_2 : 2 – аморфной; 3 – аморфно-кристаллической

виде больших капель. В то же время на необлученной поверхности конденсат представляет собой множество мелких капель полностью рассеивающих свет и делающих стекло непрозрачным. После 100 минут засветки облученная поверхность остается практически полностью прозрачной, что связано возникновением супергидрофильного состояния поверхности пленки, при котором конденсат образует тонкий прозрачный слой воды.

В диссертационной работе выполнены эксперименты, направленные на изучение фотокаталитических свойств аморфных и аморфно-кристаллических пленок TiO_2 . Эксперименты были проведены на модельном органическом соединении, в качестве которого использовался водный раствор метиленового голубого (МГ). При разложении МГ происходило увеличение прозрачности раствора. Эти результаты приведены на рис. 6, из которого видно, что как аморфные, так и аморфно-кристаллические пленки TiO_2 проявляют каталитическую активность при воздействии УФИ. Кристаллическая фаза в пленке не оказывает существенного влияния на ее фотокаталитические свойства.

Исследования, результаты которых изложены в главе 3, показали, что:

1) аморфные пленки оксида титана, полученные методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе, проявляют супергидрофильные и фотокаталитические свойства под действием УФИ с длиной волны менее 300 нм;

2) образование супергидрофильного состояния на поверхности исследуемых пленок происходит примерно за 90 мин;

3) релаксация супергидрофильного состояния после выключения УФИ с наибольшей скоростью происходит в течение часа. Полное восстановление начального состояния достигается примерно за двое суток;

4) аморфные пленки TiO_2 практически не уступают по своим фотокаталитическим свойствам аморфно-кристаллическим образцам.

Глава 4 «Релаксация неравновесного заряда» посвящена экспериментальным исследованиям релаксации в пленках TiO_2 инжектированного заряда и разработке модели релаксации, учитывающей как объемные, так и поверхностные моноэнергетические ловушки.

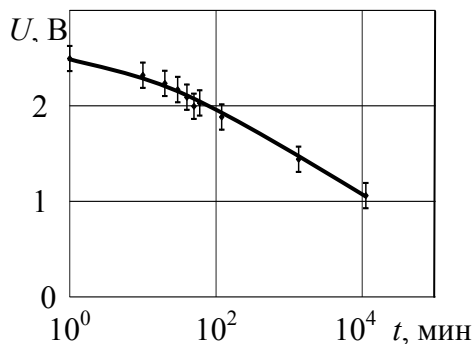


Рис. 7. Релаксация поверхностного потенциала в пленке TiO_2

Для проведения исследований был разработан метод инъекции в вакууме электронов в пленку и создана экспериментальная установка.

На рис. 7 точками представлены усредненные результаты экспериментов для аморфных пленок толщиной 40 нм. Из приведенных на рис. 7 результатов видно, что рассеяние значения поверхностного потенциала, измеренного у разных образцов неизменно во времени. Из рис. 7 следует, что релаксация заряда имеет наибольшую скорость в течение первых суток. В дальнейшем эта скорость становится существенно ниже. Снижение скорости релаксации может быть связано с уменьшением плотности свободного заряда за счет максвелловской релаксации.

При проведении экспериментов было обнаружено, что в аморфно-кристаллических пленках начальный инжектированный заряд отсутствует. Эти же образцы по сравнению с остальными демонстрировали значительно более высокую фотопроводимость (примерно на один порядок). В соответствии с моделью изложенной в главе 2 повышение фототока в пленке наиболее вероятно связано со снижением концентрации глубоких ловушек. Поэтому отсутствие инъекции, скорее всего, связано с очень быстрой релаксацией заряда, в условиях низкой концентрации глубоких ловушек.

В диссертационной работе получила развитие физическая модель релаксации заряда, инжектированного в диэлектрическую пленку, осажденную на проводящую подложку, с учетом проводимости пленки и влияния ловушек. Наряду с объемными глубокими ловушками, которые однородно распределены по всей толщине пленки L , в модель введены поверхностные глубокие ловушки, однородно распределенные в слое малой толщины $h \ll L$ с концентрацией N_s и частотой разряда ν_s .

Пусть в свободную поверхность пленки инжектирован заряд с поверхностной плотностью Q_0 [Кл/м²], однородно распределенный в слое $h \ll L$ (в пределе $h \rightarrow 0$). Часть этого заряда мгновенно захватывается объемными и поверхностными ловушками, которые медленно разряжаются.

Процесс релаксации заряда в пленке описывают:

– уравнением для плотности полного тока в режиме холостого хода без учета диффузии:

$$-\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} = [\sigma + \mu\rho]E; \quad (3)$$

– уравнением Пуассона:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} (\rho + \rho_t + \rho_s), \quad (4)$$

где $\rho = \rho(x, t)$ – плотность свободного заряда; $\rho_t = \rho_t(x, t)$ – плотность заряда, захваченного на глубокие объемные ловушки; $\rho_s = \rho_s(x, t)$ – плотность заряда, захваченного на поверхностные ловушки; $E = E(x, t)$ – напряженность электрического поля в пленке; $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$, Ф/м – электрическая постоянная; ε – относительная диэлектрическая проницаемость.

Эти уравнения должны быть дополнены кинетическими уравнениями для ловушек обоих типов:

$$\rho_t(t) = qN_t \exp(-v_t t), \quad (5)$$

$$\rho_s(t) = qN_s \exp(-v_s t). \quad (6)$$

При этом в (5) и (6) отсутствует координатная зависимость из-за однородного распределения ловушек ($N_t(x) = \text{const}$, $N_s(x) = \text{const}$).

Для описания релаксации неравновесного заряда в пленке достаточно определить изменение электрического поля в ней $E(x, t)$. Полученное в диссертационной работе решение имеет вид

$$E(x, t) = \begin{cases} E_0 \eta_s e^{-v_s t} + E_0 \frac{x e^{-t/\tau_d}}{L a_s(t)} (1 - \eta_s e^{-\tilde{v}_s t}), & 0 \leq x \leq x_f(t) \\ E_0 e^{-t/\tau_d}, & x_f(t) \leq x \leq L, \end{cases} \quad (7)$$

где $E_0 = E(x, 0) = Q_0/\varepsilon \varepsilon_0$, $x_f(t)$ – координата переднего фронта движущегося зарядового пакета, $\tau_d = \varepsilon / \sigma$ – постоянная диэлектрической (максвелловской) релаксации, $\tau_t = \varepsilon/\mu N_t$ – время релаксации неравновесного свободного заряда за счет захвата на глубокие ловушки; σ – собственная проводимость диэлектрической пленки; t_L – время достижения передним фронтом зарядового пакета границы пленка-подложка; η_s – доля инжектированного заряда, захваченного поверхностными ловушками при $t = 0$; μ – подвижность электронов; $\tilde{v}_s = v_s - \frac{1}{\tau_d}$.

Отметим, что решение (7) получено в аналитической форме, благодаря принятому упрощению для глубоких ловушек. Формула (7) содержит универсальную функцию времени $a_s(t)$, определяющую кинетику процесса релаксации инжектированного заряда, в форме

$$a_s(t) = \frac{1}{\tau_0 f(t) f_s(t)} \int_0^t f(t') f_s(t') e^{-t'/\tau_d} dt', \quad (8)$$

где

$$f(t) = \exp\left(\frac{1 - e^{-v_t t}}{v_t \tau_t}\right), \quad (9)$$

$$f_s(t) = \exp\left[-\frac{1}{\tau_t} \int_0^t \frac{\exp(-v_t t')}{1 - \eta_s^{-1} \exp(\tilde{v}_s t')} dt'\right]. \quad (10)$$

На рис. 8 показаны изменения электрического поля $E(x, t)$ и плотностей $\rho(x, t)$, $\rho_i(x, t)$ и $\rho_s(x, t)$ для разных моментов времени. Процесс релаксации протекает в двух временных зонах: в зоне I передний фронт зарядового паке-

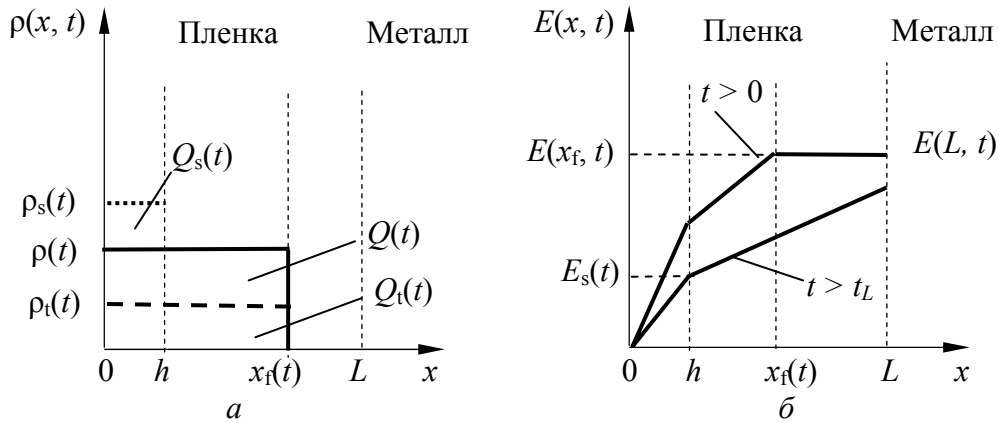


Рис. 8. Изменение плотности заряда (а) и электрического поля (б) в пленке при $t > 0$.

та движется по направлению к границе пленка-подложка, после достижения этой границы возникает зона II.

Потенциал свободной поверхности пленки в зонах I и II при поле (7) равен

$$V(t) = \begin{cases} V_0 e^{-t/\tau_d} \left(1 - \frac{a_s(t)}{2} (1 - \eta_s e^{-\tilde{v}_s t}) \right) & \text{при } 0 \leq t \leq t_L, \\ \frac{V_0}{2a_s(t)} (1 - \eta_s e^{-\tilde{v}_s t}) e^{-t/\tau_d} + V_0 \eta_s e^{-\tilde{v}_s t} & \text{при } t \geq t_L. \end{cases} \quad (11)$$

Анализ влияния параметров поверхностных ловушек на процесс релаксации показал, что увеличение доли заряда, захваченного на поверхностные ловушки (параметра η_s), приводит к уменьшению скорости релаксации заря-

да, увеличение скорости разрядки поверхностных ловушек (параметра α_s) дает противоположный результат.

В работе показана, что модель в виде выражения (11) адекватно описывает экспериментальные результаты по релаксации неравновесного заряда в пленках оксидов. Для проверки адекватности модели использован метод, который использовался в главе 2.

Основные результаты, полученные в главе 4, состоят в следующем:

1. Экспериментально показано, что релаксация неравновесного заряда в пленках TiO_2 протекает с непостоянной скоростью.

2. Получила развитие физическая модель релаксации неравновесного заряда в диэлектрической пленке, осажденной на проводящую подложку, с учетом проводящих свойств пленки и влияния глубоких объемных и поверхностных ловушек.

3. Установлено, что процесс релаксации полностью описывает универсальная временная функция (8), анализ которой показал, что поверхностные ловушки существенно влияют на процесс релаксации.

4. Установлено, что разработанная модель адекватно описывает экспериментальные данные для пленок оксида титана, исследуемых в диссертационной работе.

5. С помощью разработанной модели определены физические параметры пленок оксида титана, исследуемых в диссертационной работе.

Глава 5 «Рекомендации по практическому использованию результатов исследований». Выполненные в диссертационной работе экспериментальные и теоретические исследования позволили предложить ряд практических применений полученных результатов. В частности, разработан принцип создания дифференциального фотоприемника для УФ-дозиметров. Разработаны рекомендации по использованию пленки TiO_2 для защиты поверхности фотопреобразователей. На основе исследований кинетики внутреннего фотоэффекта разработан метод определения физических параметров пленок оксидов (коэффициента межзонной рекомбинации, коэффициента захват свободных электронов на ловушки и концентрации глубоких ловушек). На основе исследований процесса релаксации неравновесного заряда разработан метод определения физических параметров диэлектрической пленки (проводимости, подвижности заряда, концентрации глубоких объемных и поверхностных ловушек).

В **заключении** диссертации изложены основные научные результаты выполненной работы, научная новизна, практическая ценность, достоверность и обоснованность научных положений и выводов, указана реализация в науке и технике, которые позволяют заключить, что диссертация является научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные технические разработки, имеющие существенное значение для экономики страны.

В **приложение** сведены решение уравнения движения переднего фронта зарядового пакета в пленке, вывод выражений для электрического поля (7) и универсальной функции времени (8).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ В НАУЧНЫХ ИЗДАНИЯХ, РЕКОМЕНДОВАННЫХ ВАК

1. Завьялов, А.В. Метод определения подвижности электронов в диэлектрической пленке / А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов // Вакуумная техника и технология. – 2007. – Т. 17, № 3. – С. 199-202.
2. Завьялов, А.В. Исследование фотопроводимости пленок оксида титана / А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов // Вакуумная техника и технология. – 2008. – Т. 18, № 3. – С. 187–190.

ПАТЕНТЫ

3. Датчик ультрафиолетового излучения [Текст]: пат.77047 Российская Федерация: МПК7 G 01 N 21/ 64. / Шаповалов В.И., Пинаев В. В., Завьялов А.В.; заявитель и патентообладатель С-Петербург. гос. электротехн. ун-т «ЛЭТИ». – № 2008115873/22; заявл. 22.04.08; опубл. 10.10.08, Бюл. № 28. – 2 с. : ил.
4. Способ получения фотокаталитически активного покрытия. Заявка на полезную модель, рег. №2010119620, дата поступления 17.05.2010.

СТАТЬИ ИЗ ДРУГИХ ЖУРНАЛОВ

5. Завьялов, А.В. Релаксация гомозаряда в диэлектрической пленке / А.А. Барыбин, А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов // Известия Государственного электротехнического университета. – 2008, Вып. 3. – С. 23–28.
6. Завьялов, А.В. Супергидрофильность пленок оксида титана / А.В. Завьялов, А.Е. Комлев, В.И. Шаповалов // Известия Государственного электротехнического университета), 2008. – Вып. 10. – С. 16–20.
7. Завьялов, А.В. Гидрофильные свойства оксинитрида титана / А.В. Завьялов, А.О. Михальчевский // Известия Государственного электротехнического университета., 2009. – Вып. 3. – С. 25–28.

СТАТЬИ В МАТЕРИАЛАХ КОНФЕРЕНЦИЙ

8. Завьялов, А.В. Влияние подложки на релаксацию заряда в оксидной пленке / А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов // Пленки и покрытия: Материалы 8-ой международной конференции г. Санкт-Петербург, 22-25 мая 2007 г. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2007. – С. 243–246.

9. Завьялов, А.В. Фотопроводимость пленок оксида титана / А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов // НАНО-2008: Материалы международной конференции г. Минск, 22-25 апреля 2008 г.

10. Завьялов, А.В. Определение электрофизических параметров пленок оксидов путем инжекции электронов / А.В. Завьялов, В. И Шаповалов // Температуроустойчивые функциональные покрытия: Материалы XX Всеросс. совещания г. Санкт-Петербург, 27-28 ноября 2007 г. – СПб: Изд-во «ЛЕМА», 2007. – С. 38.

11. Завьялов, А.В. Релаксация заряда в диэлектрике / А.А. Барыбин, А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов // Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2008): Материалы XI международной конференции г. Санкт-Петербург, 3-7 июня 2008 г. – СПб. Изд-во РГПУ им. Герцена, 2008. – С. 25–27

12. Завьялов, А.В. Внутренний фотоэффект в пленках оксида титана / И.А. Герасимов, А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов // Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2008): Материалы XI международной конференции г. Санкт-Петербург, 3-7 июня 2008 г. – СПб. Изд-во РГПУ им. Герцена, 2008. – С. 355–357

13. Завьялов, А.В. Гидрофильность пленок оксида титана, осажденных методом реактивного распыления / Жабрeв В.А., Ефименко Л.П., Завьялов А.В., Пинаев В.В., Шаповалов В.И. // Материалы I Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь-Россия-Украина НАНО-2008» г. Минск, 22-25 апреля 2008 – Минск. Изд-во ОИФТТП НАН Беларуси, 2008. – С. 99–100.

14. Завьялов, А.В. Влияние поверхностных ловушек на релаксацию заряда в диэлектрической пленке / Барыбин А.А., Завьялов А.В., Шаповалов В.И. // Материалы IV Всерос. Конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». «ФАГРАН–2008», 6-9 октября 2008, Воронеж. – Воронеж, Изд-во «Научная книга», – 2008. – Том 1. – С. 312–314.

15. Завьялов, А.В. Синтез пленок диоксида титана методом золь-гель технологии / А.В. Завьялов, И.В. Смирнова, М.Ф. Панов, В.И. Шаповалов, О.А. Шилова .. Материалы XV Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)» и XXII Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». г. Москва, 9-11 сентября 2009 г. – Москва: Изд-во ЦНИИ «Техномаш», 2009 г. – С. 451–455.

16. Завьялов, А.В. Антитуманный эффект на стекле, модифицированном пленкой оксида титана / Завьялов А.В., Шаповалов В.И. // В сб. Труды 9-ой международной конференции «Пленки и покрытия», 26-29 мая 2009, СПб. – СПб., Изд-во Политехнического университета, 2009, С. 170-172.

17. Завьялов, А.В. Влияние ловушек на фотопроводимость пленок оксида титана / Васильев А.И., Завьялов А.В., Шаповалов В.И. // Материалы XV Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)» и XXII Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». г. Москва, 9-11 сентября 2009 г. – Москва: Изд-во ЦНИИ «Техномаш», 2009. – С. 482–484.

18. Завьялов, А.В. Влияние термообработки на фотопроводимость пленок TiO_2 . / Гвозденко Н.Г., Завьялов А.В., Шаповалов В.И. // Труды XI НПК «Современные информационные и электронные технологии (СИЭТ–2010)», Украина, г. Одесса, 24—28 мая 2010 г. – Одесса, Изд-во ОНПУ, 2010. Том II, С. 126.